

文章编号: 1006-4710(2014)02-0175-05

以无机盐为出发原料的 喷雾热解法制备 ITO 薄膜的研究

高贇, 赵高扬, 段宗范, 任洋

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 分别以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂、乙酰丙酮(AcAcH)为螯合剂、甲醇为溶剂使用喷雾热解法在普通钠钙玻璃板上制备了 ITO 薄膜。以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料沉积 ITO 薄膜速率慢, 沉积出的薄膜无择优取向, 其晶粒在 100~150 nm 之间, 品质因数为 $4.03 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$; 而以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料沉积 ITO 薄膜速率快, 沉积出的薄膜具有(400)择优取向, 其晶粒尺寸在 200~400 nm 之间, 品质因数为 $5.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

关键词: 出发原料; 喷雾热解; 沉积速率; ITO 薄膜

中图分类号: O484.1 **文献标志码:** A

The study of ITO films by spray pyrolysis with the inorganic salts of indium

GAO Yun, ZHAO Gaoyang, DUAN Zongfan, REN Yang

(Faculty of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Indium tin oxide (ITO) films are deposited on soda-lime glass substrates by the spray pyrolysis method with a spray solution of $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as a precursor, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a dopant and acetylacetone (AcAcH) as a chelating agent. The deposition rate of ITO film without orientation using $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ is lower, and the figure merit of film with grains from 100~150 nm is $4.03 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. The deposition rate of ITO film with (400) orientation using $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is faster, and the figure merit of film with grains from 200~400 nm is $5.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Key words: precursor; spray pyrolysis; deposition rate; ITO film

ITO(锡掺杂氧化铟)薄膜具有优秀的光电学性能,可作为透明电极用在太阳能电池、液晶显示等领域^[1]。常见的制备 ITO 薄膜方法有磁控溅射^[2]、化学气相沉积^[3]、溶胶凝胶^[4]、喷雾热解^[5]等,其中喷雾热解技术具有大面积、快速成膜的优势^[6]而备受关注。

喷雾热解技术是利用雾化装置将前驱喷涂液雾化,形成雾滴,由载气承载这些雾滴至热的基板表面使其发生化学反应形成薄膜。在此过程中,喷涂液雾滴要经过溶剂挥发、溶质析出、溶质热分解生成的氧化物、同时在基板上形核、生长成薄膜的过程。不同的前驱喷涂液在喷雾热解过程各阶段的转变一般

会有差别,这将导致在基板上形成的氧化物薄膜晶体结构、表面质量及物理性能也不一样。因此,配制性能优良的前驱喷涂液成为喷雾热解技术制备氧化物薄膜的关键步骤。甲醇以良好的溶解性及易挥发性成为喷雾热解技术首选溶剂^[7-8], ITO 喷涂液所需铟源及锡源可以是金属有机盐或无机盐,但金属有机盐成本较高,所以化学制膜常用的铟、锡无机源主要有铟的硝酸盐及氯化盐、锡的氯化盐^[9-11]。以硝酸铟、氯化铟配制出的 ITO 喷涂液在喷雾沉积过程各阶段中的状态通常不同,特别是溶质析出、溶质热分解的形成 ITO 的过程对材料的成膜性有重要影响^[6,12]。迄今为止,出发原料的热分解过程及其对

收稿日期: 2013-12-10

基金项目: 陕西省国际科技合作重点资助项目(101-221316)。

作者简介: 高贇,男,博士生,研究方向为喷雾热解法制备 ITO 薄膜。E-mail:gaoyun031@163.com。

赵高扬,男,教授,博导,研究方向为薄膜科学与技术,主要涉及高温超导薄膜、铁电薄膜、透明导电薄膜、纳米薄膜等。E-mail:zhaogy@xaut.edu.cn。

喷雾热解法制备 ITO 薄膜晶体结构、表面形貌、光电性能影响的研究报道较少。

本研究拟分别以氯化铟与硝酸铟为出发原料、氯化锡为掺杂、甲醇为溶剂配制 ITO 喷涂液,添加乙酰丙酮以增强喷涂液的稳定性,对比研究不同出发原料在喷雾热解过程中的热分解状态及其对 ITO 薄膜晶体结构、表面形貌、光电性能的影响,以期制备出性能优良的 ITO 薄膜。

1 实验

以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料、以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂、乙酰丙酮 (AcAcH) 为螯合剂,按摩尔比为 10 : 1 : 6 溶于甲醇配制成摩尔浓度为 0.2 mol/L (In 离子浓度) ITO 溶液,并记为 In-N 型喷涂液;以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料、以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂,乙酰丙酮 (AcAcH) 为螯合剂,同样按摩尔比为 10 : 1 : 6 溶于甲醇配制成摩尔浓度同为 0.2 mol/L (In 离子浓度) ITO 溶液,并记为 In-Cl 型喷涂液。

实验首先进行喷涂液热分解实验,将两种喷涂液置于不同温度下烘干与热处理,并得到相应的分解后的粉末。在热分解实验后开始进行喷涂实验,在使用该两种喷涂液进行喷涂实验时,喷头与基板距离为 25 cm,载气压为 5.0 kg/m²,液流量为 80 mL/min,喷涂温度设定在 350℃ ~ 500℃,喷涂产生的废气由排风系统抽出。使用 In-Cl 型喷涂液制备的薄膜样品记为 ITO-Cl,使用 In-N 型喷涂液制备的薄膜样品记为 ITO-N。

实验采用 RD-7000 型 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构,采用 VB-400 型椭圆偏仪测试薄膜的膜厚,采用 SDY-5 型四探针测试仪测试薄膜的方阻,采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜分析薄膜的表面形貌,采用 V-570 型紫外可见分光光度计测试薄膜的紫外可见光透过率。

2 结果与分析

2.1 ITO 薄膜形成机制分析

2.1.1 化学反应分析

在喷涂过程中,喷涂液会通过低温区和高温区到达基板。在此过程中,雾滴会经历溶剂挥发、溶质析出、溶质热分解三个过程。为了模拟喷雾过程中雾滴的热分解过程,本实验特将喷涂液在不同温度烘干及热处理,通过测试材料物相结构来研究溶剂挥发完后溶质的变化状况。

图 1 为 In-N 型喷涂液分别在 100℃、350℃ 与

500℃ 下热处理 6 h 所得粉末的 XRD 衍射图谱。由图 1 可以看出,不同温度下制备 ITO-N 粉末均为立方铁锰矿结构 (No. 65-3170), 22°、31°、36°、51°、61° 处的强峰分别对应着 In_2O_3 (211)、(222)、(400)、(440)、(622) 晶面的衍射峰,随着温度的升高, In_2O_3 的结晶度增强,但未发现其他相结构生成。

实验结果说明, In-N 型喷涂液在 100℃ 下,随着溶剂挥发,可以直接分解形成 In_2O_3 粉末。

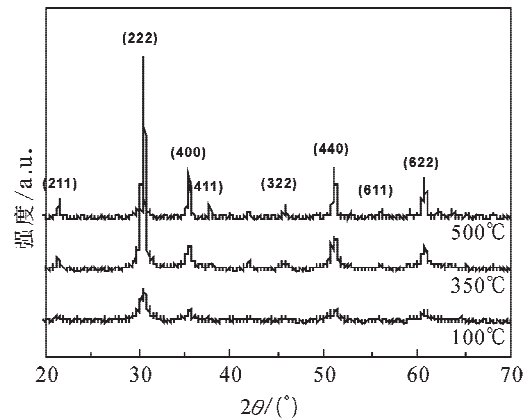


图 1 不同热处理温度下制备 ITO-N 粉末的 XRD 衍射图
Fig. 1 The XRD patterns of ITO-N powders at different heating temperatures

图 2 为 In-Cl 型喷涂液分别在 100℃、350℃ 与 500℃ 热处理 6 h 所得粉末的 XRD 图谱。由图 2 可看出, 100℃ 热处理 6 h 得到了 InCl_2 与 InCl_3 两相混合的粉末; 350℃ 热处理 6 h 后得到的 In-Cl 溶胶粉末中已经没有 InCl_2 与 InCl_3 结构, 而是晶态的 InClO ; 500℃ 热处理 6 h 后 In-Cl 溶胶粉末中只有 In_2O_3 存在。

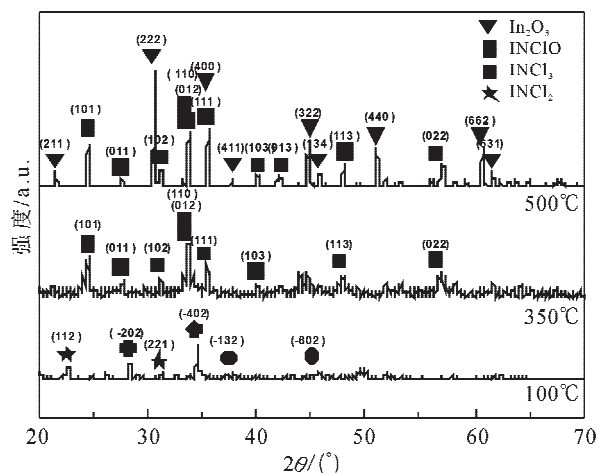
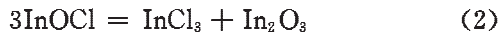


图 2 不同热处理温度下制备 ITO-Cl 粉末的 XRD 衍射图
Fig. 2 The XRD patterns of ITO-Cl powders at different heating temperatures

根据 Heqing Yang 等人^[13]的报道, InCl_3 在超

过 280℃ 时可以通过反应(1)、(2)形成 In_2O_3 , 所以将在 350℃ 热处理后得到的 InClO 粉末继续在该温度下加热, 最终也得到了与在 500℃ 热处理相同的实验结果。说明了在相同实验条件下, In-Cl 型喷涂液在 350℃ 可以转化成 In_2O_3 , 但比在 500℃ 难, 也说明了 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水参与了形成 In_2O_3 的反应。



上述说明了喷涂液在 350℃ 下溶剂挥发完时 In-Cl 不易转化为 In_2O_3 ; 只有在超过 350℃ 时, 较易转化为 In_2O_3 。

2.1.2 薄膜沉积分析

从上述分析可知, In-N 与 In-Cl 喷涂液均可在 350℃ 以上形成 In_2O_3 , 所以沉积实验选择的最低沉积温度为 350℃。图 3 为使用不同类型喷涂液制备 ITO 薄膜时沉积速率随温度变化的曲线图。

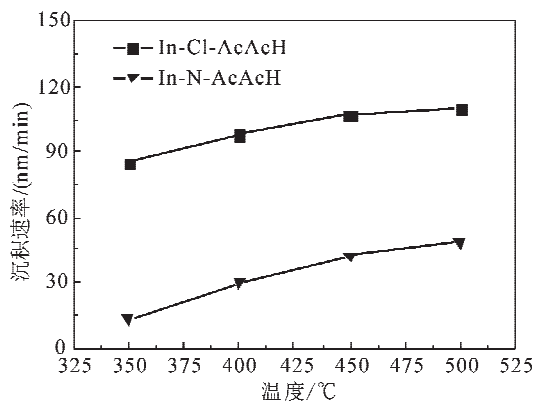


图 3 薄膜生长速率随温度变化的折线图

Fig. 3 The deposition rate curve of films with various temperatures

从图 3 可以看出, 随着温度升高, ITO 薄膜的沉积速率增大。这是因为 ITO 薄膜的沉积需要经历溶剂的挥发、溶质的热分解、氧化物的形核与长大等过程, 这些过程需要大量的能量, 所以较高的基板温度能加快 ITO 薄膜的沉积速率。从图中还可以看出, In-Cl 型喷涂液的沉积速率约为 In-N 型喷涂液的 6 倍。因为 In-N 喷涂在 100℃ 下易形成 In_2O_3 固体颗粒, 而实验时喷嘴口的温度约为 100℃, 所以, 以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备 ITO 薄膜时, 其雾滴在飞行过程中在溶剂挥发完时容易产生大量的以 In_2O_3 固体颗粒为主的废气, 基于 Dainius Perednis 与 Aleksandar tucić 等人^[6,12] 对喷雾热解法沉积原理的报道, In-N 型喷涂液在上述情况下难以在基板上进行有效沉积; 而以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备 ITO 薄膜时, 其雾滴在飞行过程中溶

剂挥发完时不易容易形成 In_2O_3 固体颗粒, 所以可以有效地避免雾滴在飞行过程中产生大量 In_2O_3 固体颗粒, 进而实现 ITO 薄膜的高效沉积。

2.2 ITO 薄膜的晶体结构及光电学性能分析

2.2.1 薄膜晶体结构分析

图 4 为在 500℃ 下沉积出的薄膜样品 ITO-N 与薄膜样品 ITO-Cl 的 XRD 衍射谱。由图 4 可以看出, 两种不同类型的喷涂液制备的薄膜均为立方铁锰矿结构的 In_2O_3 , 在图中未发现 Sn 、 SnO 及 SnO_2 等其它相, 说明 Sn 原子已固溶到 In_2O_3 晶格中, 实现了 n 型掺杂, 形成 ITO。此外, 薄膜样品 ITO-N 相对于薄膜样品 ITO-Cl 的晶粒生长取向不同, 薄膜样品 ITO-N 为随机取向生长, 而薄膜样品 ITO-Cl 为 (400) 择优取向生长, 这说明不同的出发原料会直接影响薄膜的生长取向, 为制备具有 (001) 择优取向的 ITO 薄膜提供了实验依据。

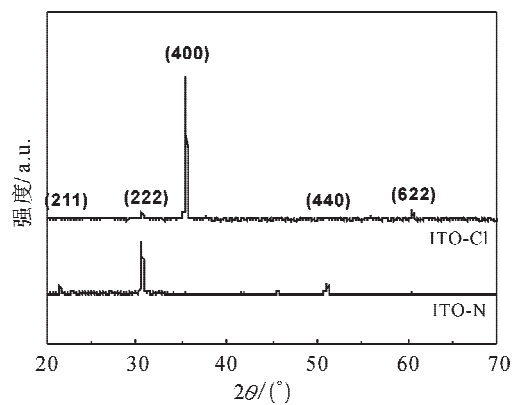


图 4 不同喷涂液在 500℃ 沉积的薄膜的 XRD 衍射图

Fig. 4 The XRD patterns of films deposited with different spray solution at 500℃

2.2.2 薄膜的表面形貌及光电学性能分析

图 5 为薄膜样品 ITO-N 与薄膜样品 ITO-Cl 的 SEM 照片。

由图 5 可看出, 由 In-N 型喷涂液制备的 ITO 薄膜样品 ITO-N 的晶粒尺寸基本为 100~150 nm, 呈颗粒状; 由 In-Cl 型喷涂液制备的 ITO 薄膜样品 ITO-Cl 的晶粒尺寸为 200~400 nm, 呈块状。说明以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的喷涂液沉积出的 ITO 薄膜易形成细小的晶粒, 而以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的喷涂液沉积的 ITO 薄膜易形成粗大的晶粒。

图 6 为薄膜样品 ITO-Cl 与薄膜样品 ITO-N 的紫外可见光透过率图谱。从图中可以看到, 由于薄膜的可见光透过率图谱干涉现象较严重, 不同波段处的透过率不同, 因此薄膜可见光透过率的对比难以定性。

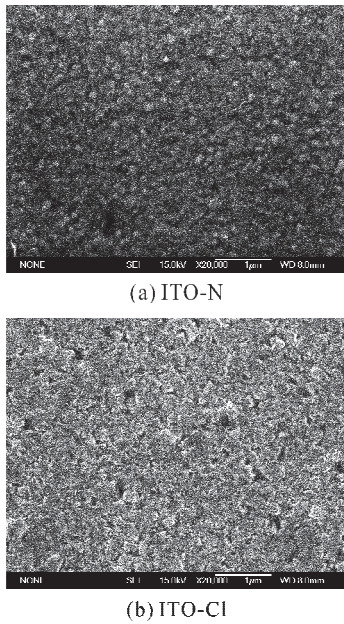


图 5 ITO 样品 ITO-N 与 ITO-Cl 的 SEM 照片
Fig. 5 The SEM photographs of sample ITO-Cl and ITO-N

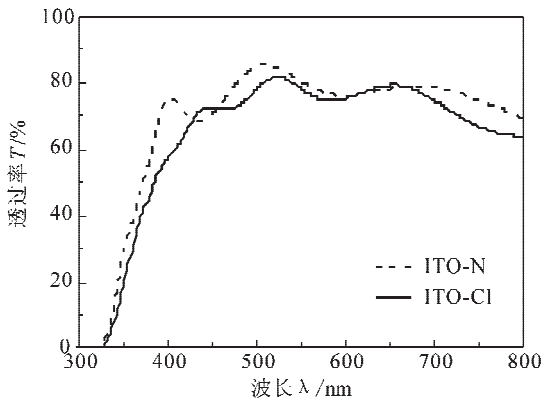


图 6 ITO 样品 ITO-Cl 与 ITO-N 的紫外可见光透过率图谱
Fig. 6 The UV transmission spectra of sample ITO-Cl and ITO-N

表 1 薄膜样品 ITO-Cl 与 ITO-N 的光电性能
Tab. 1 The photoelectric properties of the sample of ITO-Cl and ITO-N

样品编号	薄膜厚度 d/nm	方阻 $R_{\square}/(\Omega/\square)$	电阻率 $\rho/(10^{-4}\Omega\cdot\text{cm})$	薄膜可见光平均透过率 $\tau_v/\%$	品质因数 $\Phi/(10^{-3}\Omega^{-1})$
ITO-N	322	28	9.02	80.4	4.03
ITO-Cl	331	15	4.96	78.4	5.85

从表 1 中可以看出, In-N 型喷涂液制备 ITO 薄膜的电阻率比 In-Cl 型喷涂液制备 ITO 薄膜高了 $4.06 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由于晶界可以通过对载流子的散射来降低薄膜中载流子的迁移率从而降低薄膜的电学性能^[15], 从图 5 中可以看到薄膜样品 ITO-Cl 比薄膜样品 ITO-N 的晶粒较大, 所以其晶界少于薄膜样品 ITO-N, 这样其对载流子的散射少于薄膜样品 ITO-N, 从而使 In-Cl 型喷涂液制备的 ITO 薄膜的导电性能优于 In-N 型喷涂液制备的 ITO 薄膜的

为了较为客观的评价不同衬底对 FTO 薄膜透明性的影响, 本文采用平均可见光透过率对薄膜的光学性能进行表征, 其计算公式如(3)所示^[14]:

$$\tau_v = \frac{\int_{380}^{780} D_{\lambda} \cdot V(\lambda) \cdot T \cdot d\lambda}{\int_{380}^{780} D_{\lambda} \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda} \approx \frac{\sum_{380}^{780} D_{\lambda} \cdot V(\lambda) \cdot T \cdot \Delta\lambda}{\sum_{380}^{780} D_{\lambda} \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (3)$$

式中, τ_v 为平均可见光透过率, T 为实测可见光光谱透过率, D_{λ} 为标准照明体 D65 的相对光谱功率分布, $V(\lambda)$ 为明视觉光谱光视效率, λ 为波长, $\Delta\lambda$ 为波长间隔 10 nm。

通过式(3)计算可知样品 ITO-N 的可见光平均透过率为 80.4%, 样品 ITO-Cl 的可见光平均透过率为 78.4%。所以可看出晶粒细小的样品 ITO-N 可见光平均透过率比晶粒较大的样品 ITO-Cl 的可见光平均透过率高了 2%。

由于薄膜中的空隙可以减少透明薄膜的可见光透过率^[15], 从图 5 可看出, ITO-N 晶粒堆积比 ITO-Cl 的致密, 这是导致 ITO-N 薄膜透过率高于 ITO-Cl 薄膜的原因。

透明导电薄膜的电学性能通常用薄膜的电阻率来表示, 其计算公式如式(4)所示^[16]:

$$\rho = R_{\square} \times d \quad (4)$$

式中, ρ 为薄膜的电阻率, R_{\square} 为薄膜的方阻, d 为薄膜的膜厚。其中样品的方阻由四探针测试仪进行测试得出, 膜厚由椭偏仪进行测试得出。

薄膜样品 ITO-N 与 ITO-Cl 的方阻、膜厚及电阻率计算结果如表 1 所示。

导电性能。

因为透明半导体的透明性与导电性是两个相对的物理属性, 对于同一薄膜, 难以得到最高的可见光透过率和最高的电导率^[2]。为了比较透明半导体的光电综合性能, 许多学者采用“品质因数”来表征, 即 Haacke 值 Φ , 其定义如(5)所示^[18], Φ 值越大, 透明半导体的光电综合性能越好。

$$\Phi = \tau_v^{10} / R_{\square} \quad (5)$$

式中, Φ 为透明导电薄膜的品质因子, τ_v 为薄膜的平

均可见光透过率, R_{\square} 为薄膜方阻。

从表 1 可以看到,样品 ITO-Cl 的品质因子高于样品 ITO-N,说明以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的 ITO 薄膜的综合光电性能优于以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的 ITO 薄膜。

3 结论

本文分别以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂、甲醇为溶剂在普通钠钙玻璃板上制备了 ITO 薄膜。对比研究了不同出发原料对薄膜的沉积速率、晶体结构、表面形貌、光电性能的影响,得出了如下结论:

1) 以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的喷涂液沉积速率低,制备的 ITO 薄膜为随机取向,晶粒细小;以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的喷涂液速率高,制备出的 ITO 薄膜有明显的(400)择优取向,晶粒较大;

2) 以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料制备的 ITO 薄膜的光电综合性能较高,其电阻率为 $4.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,平均可见光透过率为 78.4%,品质因子为 $5.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

参考文献:

[1] Zhou J M. Indium tin oxide (ITO) deposition, patterning, and schottky contact fabrication[D]. New York: Rochester Institute of Technology, 2005.

[2] Kim H, Gilmore C M. Electrical, optical and structural properties of indium - tin - oxide thin films for organic light-emitting devices[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(11): 6451-6461.

[3] Sailer R A, Wagner A, Schmit C, et al. Deposition of transparent conductive indium oxide by atmospheric-pressure plasma jet[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203: 835-838.

[4] Tahar R B H, Ban T, Ohya Y, et al. Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(2): 865-870.

[5] Zhou Z B, Cui R Q, Pang Q J, et al. Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 245-252.

[6] Tucić A, Branković G, Marinković Z, et al. Synthesis of

thin films by the pyrosol process[J]. Chemical Industry, 2002, 56(9): 375-380.

- [7] Zhi X, Zhao G Y, Zhu T, et al. The morphological, optical and electrical properties of $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(2): 67-70.
- [8] Zhao G Y, Ren Y, Gao Y, et al. Optical and electrical properties of large area $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films by spray pyrolysis[J]. Materials Science Forum, 2010, 658: 81-84.
- [9] Moses E R A, Lalithambika K C, Vidhya V S. et al. Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline In_2O_3 films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor [J]. Physica B, 2008, 403: 544-554.
- [10] Lee J H, Park B O. Transparent conducting In_2O_3 thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184: 102-107.
- [11] Moholkar A V, Pawar S M, et al. Effect of precursor concentration on the properties of ITO thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 387 - 392.
- [12] Perednis D, Gauckler L J. Thin film deposition using spray pyrolysis[J]. Journal of Electroceramics, 2005, 14: 103 - 111.
- [13] Yang H Q, Zhao H, Dong H X, et al. Preparation of In_2O_3 octahedrons by heating InCl_3 aqueous solution on the Si substrate[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 1148-1153.
- [14] Ren Y, Zhao G Y, Chen Y Q. Fabrication of textured $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films by spray pyrolysis[J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 914-918.
- [15] Liu H Y, Avrutin V, Izyumskaya N. et al. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices[J]. Superlattices and Microstructures, 2010, 48: 458-484.
- [16] Pokaipisit A, Horprathum M, Limsuwan P. et al. Influence of oxygen flow rate on properties of indium tin oxide thin films prepared by ion-assisted electron beam evaporation [J]. Songklanakarin Journal of Science Technology, 2009, 31(5): 577-581.
- [17] Haacke G. New figure of merit for transparent conductors[J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47(9): 4086-4089.

(责任编辑 杨小丽)